

Теплопроводность монокристаллических твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ в интервале температур 50–300 К

© П.А. Попов¹, В.Д. Соломенник¹, Е.Е. Ломонова², М.А. Борик², В.А. Мызина²

¹Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 сентября 2011 г.)

В интервале температур 50–300 К экспериментально исследована теплопроводность монокристаллических образцов $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 0.5, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 8.0$ mol.%). Исследовано влияние на теплопроводность высокотемпературных отжигов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНП 2.1.1/10747 в рамках АБЦ программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ и программы президиума РАН № 22 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

Теплоизолирующие свойства материалов на основе диоксида циркония хорошо известны, эти соединения широко используются в технике в качестве теплоизолирующей керамики, а также в виде термобарьерных покрытий деталей, работающих в условиях повышенных нагрузок и агрессивных окислительных сред. Исследование теплопроводности керамических и пленочных теплоизолирующих материалов посвящен ряд работ [1–5], в которых показано, что значения теплопроводности в области температур от комнатной и выше варьируются в узких пределах и обычно не превосходят величины $k = 2.5$ W/(m · K). Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ при этом, как правило, слабая.

С разработкой метода прямого высокочастотного плавления диэлектриков в холодном контейнере [6–8] стал возможным синтез из расплава высокотемпературных монокристаллов на основе диоксида циркония. В настоящее время хорошо известны фианиты — однофазные монокристаллы кубических твердых растворов на основе диоксида циркония, обладающие уникальными оптическими и электрическими характеристиками: это изотропная оптическая среда с высоким показателем преломления (2.15–2.2) и широкой спектральной областью пропускания (250–7500 nm), обладающая большой твердостью (8.5 по Моосу), тугоплавкостью (2700–2800°C), ионной проводимостью при повышении температуры выше 300°C. Эти кристаллы широко используются в ювелирной промышленности, а также в технике [8]. Позднее были получены кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония — монокристаллы тетрагональных твердых растворов, наноструктурированный особопрочный, износостойкий конструкционный материал, который получают путем контролируемого наноструктурирования монокристаллов в процессе их фазовых превращений при выращивании из расплава [9–11]. Основой этих материалов является диоксид

циркония, но химический и фазовый состав материалов существенно различен, следствием чего является разная структура, а также прочностные, трибологические, теплофизические и другие физико-химические свойства этих твердых растворов [7–10]. Исследования фазового состава кристаллов на основе диоксида циркония с концентрацией стабилизирующего оксида иттрия от 0 до 35 mol.% показали следующее: чистый диоксид циркония имеет моноклинную фазу; при содержании оксида иттрия до 2 mol.% кристаллы представляли смесь моноклинной и тетрагональной фаз; в кристаллах с содержанием оксида иттрия 2.5 mol.% моноклинная фаза встречается лишь в отдельных областях образца, большая часть его содержит только тетрагональную фазу; начиная с концентрации Y_2O_3 , равной 3 mol.%, кристаллы имеют тетрагональную структуру вплоть до концентрации 5 mol.%; при содержании оксида иттрия в пределах 8–35 mol.% кристаллы представляли собой кубические твердые растворы со структурой флюорита [11,12].

Для технического применения кристаллов на основе диоксида циркония весьма важной является информация об их теплофизических характеристиках, в частности теплопроводности, данных о которой в литературе явно недостаточно.

Высокотемпературная теплопроводность монокристаллических образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ) была исследована авторами [13]. Слабое снижение величины теплопроводности сменялось слабым ее повышением при увеличении температуры выше ~ 400°C. Увеличение содержания Y_2O_3 вплоть до максимального исследованного значения 12 mol.% также понижало теплопроводность в области комнатной температуры.

В работе [14] были экспериментально определены значения теплопроводности при комнатной температуре в локальных областях монокристаллических образцов ZrO_2 с содержанием Y_2O_3 от 0 до 43.7 mol.% с пространственным разрешением 20 μ m. В случае чистого

диоксида циркония моноклинной структуры величина теплопроводности достигает максимального значения, равного $8.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

Закономерно несколько меньшие значения теплопроводности были получены для плотных поликристаллических образцов YSZ в области комнатной температуры [15] и нанокристаллических образцов в высокотемпературном интервале $100\text{--}1000^\circ\text{C}$ [16].

Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование теплопроводности монокристаллических образцов на основе диоксида циркония в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида иттрия в области температур от 50 K до комнатной.

2. Эксперимент

Монокристаллы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия с содержанием от 0.5 до $8.0 \text{ mol.}\%$, были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере диаметром 130 mm со скоростью роста 10 mm/h .

Кристаллы с содержанием от 0.5 до $3.0 \text{ mol.}\%$ Y_2O_3 были непрозрачными с молочной окраской, а содержащие $8 \text{ mol.}\%$ Y_2O_3 — прозрачными и бесцветными.

Для исследования влияния на температурную зависимость теплопроводности кристаллов YSZ кислородных вакансий образцы, содержащие 0.5 , 3.2 и $3.5 \text{ mol.}\%$ Y_2O_3 , были подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 2100°C в течение 2 h . Вакуумный отжиг приводит к образованию дополнительного количества кислородных вакансий относительно их количества, обусловленного гетеровалентным замещением четырехвалентных катионов циркония трехвалентными катионами иттрия при образовании твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [12,17,18]. Визуально это проявилось в возникновении насыщенной черной окраски кристаллов, являющейся результатом образования центров окраски. Диффузия кислорода из кристалла сопровождается появлением свободных электронов, которые и образуют центры окраски с кислородными вакансиями [18].

Измерения проводились на образцах, вырезанных параллельно оси роста, имеющих произвольную кристаллографическую ориентацию, так как в работе [14] была показана слабая анизотропия теплопроводности моноклинной и тетрагональной модификаций YSZ.

Экспериментальное определение теплопроводности в температурном интервале $50\text{--}300 \text{ K}$ осуществлялось абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [19]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала $\pm 6\%$.

3. Обсуждение результатов

Результаты измерения теплопроводности $k(T)$ представлены графически на рис. 1, а в численном выражении для четырех значений температуры — в таблице.

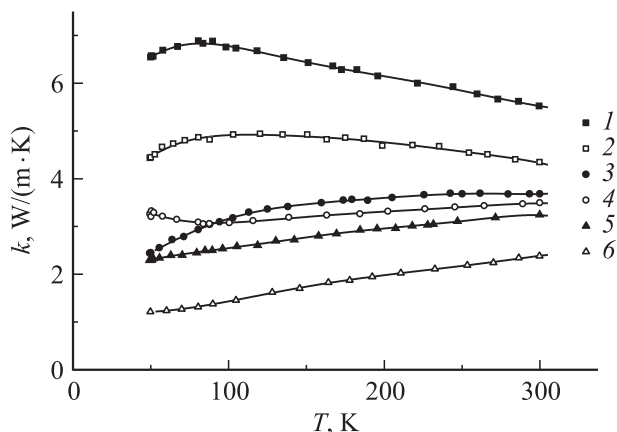


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{--}x\text{Y}_2\text{O}_3$. $x = 0.5$ (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 2.5 (4), 3.0 (5) и $x = 8.0 \text{ mol.}\%$ (6).

Видно, что во всех случаях температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ очень слабая. Это обстоятельство и малые значения низкотемпературной теплопроводности однозначно свидетельствуют о существенных процессах фононного рассеяния в данных кристаллических материалах.

За исключением самых низких исследованных температур, наблюдается уменьшение величины теплопроводности с ростом концентрации оксида иттрия. Этот результат является обычным для изоструктурных рядов твердых растворов. Однако в данном случае его нельзя считать тривиальным, учитывая структурные переходы при увеличении концентрации стабилизирующей добавки, отмеченные выше.

Полученное семейство кривых $k(T)$ можно условно разделить на две группы. В первую входят $k(T)$ для сравнительно малых концентраций Y_2O_3 (0.5 , 1.5 и $2.0 \text{ mol.}\%$), во вторую — для более высоких концентраций (3.0 и $8.0 \text{ mol.}\%$).

Для образца с $0.5 \text{ mol.}\%$ Y_2O_3 имеет место хорошо выраженный низкотемпературный максимум $k(T)$, характерный для диэлектрических монокристаллов [20]. Обычной является и следующая установленная закономерность: по мере увеличения ($0.5 \rightarrow 1.5 \rightarrow 2.0 \text{ mol.}\%$) содержания оксида иттрия в кристалле этот максимум

Сглаженные значения теплопроводности (в $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) образцов YSZ

T, K	Содержание Y_2O_3 , mol.%								
	0.5	0.5 (после отжига)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.2 (после отжига)	3.5 (после отжига)	8.0
50	6.53	6.59	4.44	2.44	3.27	2.31	2.58	2.27	1.20
100	6.77	6.76	4.92	3.16	3.07	2.55	2.83	2.69	1.43
200	6.12	5.88	4.76	3.60	3.31	2.96	3.28	3.16	1.98
300	6.52	5.17	4.34	3.68	3.49	3.24	3.36	3.24	2.38

становится более размытым и смещается в область более высоких температур.

Для кристаллов с содержанием 3 и 8 mol.% Y_2O_3 зависимость $k(T)$ кардинально меняется, и k монотонно возрастает с температурой. Поведение теплопроводности этих составов характерно для структурно-разупорядоченных сред [21,22]. В случае состава 8 mol.% Y_2O_3 на зависимости $k(T)$ наблюдается выход на низкотемпературное плато, характерное для стекол. Действительно, концентрации 3 и 8 mol.% Y_2O_3 соответствуют тетрагональной и кубической модификациям YSZ со значительной степенью разупорядоченности структуры вследствие образования кислородных вакансий при гетеровалентном ионном замещении. Упорядоченность этих вакансий возникает при существенно больших (40 mol.%) концентрациях Y_2O_3 [23].

Для состава 2.5 mol.% Y_2O_3 , промежуточного между двумя указанными группами образцов, зависимость $k(T)$ можно охарактеризовать как суперпозицию концентрационных зависимостей с меньшими концентрациями (когда k уменьшается с повышением температуры) и концентрационных зависимостей с большими концентрациями Y_2O_3 (когда k увеличивается с повышением температуры). В результате получается зависимость с минимумом, смещенным в сторону низких температур. Поскольку выше $T = 150$ К кривые $k(T)$ для составов 2.0, 2.5 и 3.0 mol.% Y_2O_3 проходят практически симбатно, указанный минимум на графике $k(T)$ для состава 2.5 mol.% Y_2O_3 затруднительно интерпретировать как проявление дополнительного резонансного (селективного в отношении температуры) механизма фонового рассеяния.

На рис. 2 приведены результаты исследования теплопроводности отожженных в вакууме образцов.

Кристалл с концентрацией 0.5 mol.% Y_2O_3 имеет моноклинную структуру с небольшим содержанием закаленной тетрагональной фазы. На поверхности выращенных кристаллов с содержанием 0.5 mol.% Y_2O_3

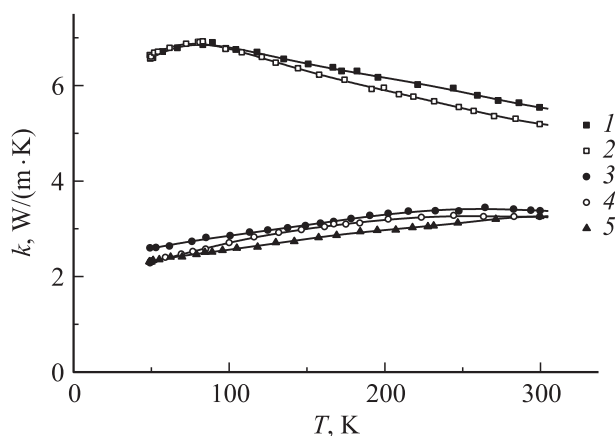


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов $ZrO_2-xY_2O_3$. 1 — $x = 0.5$ mol.%, до отжига; 2 — $x = 0.5$ mol.%, после отжига; 3 — $x = 3.2$ mol.%, после отжига; 4 — $x = 3.5$ mol.%, после отжига; 5 — $x = 3.0$ mol.%, без отжига.



Рис. 3. Ростовая поверхность кристалла состава $ZrO_2-0.5$ mol.% Y_2O_3 .

хорошо видны система двойникования (характерная для моноклинной фазы) и сетка микротрещин (рис. 3), возникающих в результате перехода тетрагональная фаза \rightarrow моноклинная фаза (сопровождается объемными изменениями до 5 vol.% [13]), а в объеме кристаллов микротрещины отсутствуют.

При отжиге после роста образцов кристаллов с таким содержанием оксида иттрия в них в процессе охлаждения при температуре $1050 \pm 300^\circ\text{C}$ возникает дополнительное количество микротрещин, связанное с тетрагонально-моноклинным переходом [20]. Таким образом, при отжиге после выращивания кристаллов $ZrO_2-0.5$ mol.% Y_2O_3 количество двумерных трещин и двойников в них увеличивается. По-видимому, это и приводит к снижению теплопроводности отожженных кристаллов в области температур выше $T = 100$ К. Сохранение величины теплопроводности в области максимума $k(T)$ можно объяснить противоположным влиянием другого фактора, а именно снижением концентрации точечных структурных дефектов, происходящим обычно при высокотемпературных отжигах кристалла.

В случае отожженных в вакууме образцов, содержащих 3.2 и 3.5 mol.% Y_2O_3 , полученные кривые $k(T)$ мало отличаются от зависимости для неотожженного образца, содержащего 3.0 mol.% Y_2O_3 (рис. 2). Можно констатировать, что при использованном в работе режиме отжига увеличение концентрации кислородных вакансий на теплопроводности этих материалов с изначально богатым спектром центров фонового рассеяния сказывается незначительно.

4. Заключение

Значения теплопроводности монокристаллических твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ в интервале температур 50–300 К широко варьируются в зависимости от содержания стабилизирующей добавки оксида иттрия. Они значительно выше соответствующих величин для

керамических аналогов [1–5] и согласуются с известными высокотемпературными данными для моно- [13,14], поли- [15] и нанокристаллических [16] образцов.

Список литературы

- [1] K.S. Ravichandran, K. An, Ft.E. Dutton, S.L. Semiatin. In: AGARD SMP Meeting on „Thermal barrier coatings“. Aalborg, Denmark (1997). R-823. 14-1.
- [2] S. Ghosh, D. Teweldebrhan, J.R. Morales, J.E. Garay, A.A. Balandin. *J. Appl. Phys.* **106**, 113 507 (2009).
- [3] D.D. Hass, A.J. Slifka, H.N.G. Wadley. *Acta Mater.* **49**, 973 (2001).
- [4] Y.J. Su, R.W. Trice, K.T. Faber, H. Wang, W.D. Porter. *Oxidation of Metals* **61**, 253 (2004).
- [5] Q.S. Wang, F.C. Wang, Y.B. Liu, Z. Ma. In: *Thermal Spray-2007: Global Coating Solutions* (ASM International). Ohio, USA (2007). P. 468.
- [6] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.M. Tatarintsev. *Current Topic Mater. Sci.* **1**, 421 (1978).
- [7] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2010). P. 433.
- [8] E.E. Lomonova, V.V. Osiko. In: *Crystal Growth Technology*. John Wiley & Sons, Chichester, England (2003). P. 461.
- [9] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Наука, М. (2004). 369 с.
- [10] V.V. Osiko. *Mendeleev Commun.* **19**, 117 (2009).
- [11] M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, V.A. Panov, O.E. Porodinkov, M.A. Vishnyakova, Yu.K. Voronko, V.V. Voronov. *J. Cryst. Growth* **275**, e2173 (2005).
- [12] V.V. Alisin, M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.F. Melshanov, G.V. Moskvitin, V.V. Osiko, V.A. Panov, V.G. Pavlov, M.A. Vishnjakova. *Mater. Sci. Eng.* **25**, 577 (2005).
- [13] G.E. Youghblood, R.W. Rice, R.I. Ingel. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 255 (1988).
- [14] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mevrel. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1993 (2000).
- [15] D.P.H. Hasselman, L.F. Johnson, L.D. Bentsen, R. Syed, H.L. Lee, M.V. Swain. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 799 (1987).
- [16] S. Raghavan, H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, M.J. Mayo. *Scripta Mater.* **39**, 1119 (1998).
- [17] М.А. Борик, М.А. Вишнякова, О.М. Жигалина, А.В. Кулебякин, С.В. Лаврищев, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. *Рос. нанотехнологии* **3**, 76 (2008).
- [18] В.В. Алисин, Х.Б. Амосова, В.П. Войцицкий, В.В. Воронov, В.А. Гриненко, Е.Е. Ломонова, Н.И. Медведовская, В.И. Устинов. Тр. Междунар. науч.-практ. конф. по перспективным композиционным материалам: „Нанокompозиты-2004“. Торус Пресс, М. (2006). Т. 2. С. 183.
- [19] П.А. Попов. Автореф. канд. дис. Брянск (1993). 23 с.
- [20] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.
- [21] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. *Докл. РАН* **421**, 183 (2008).
- [22] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. *Докл. РАН* **421**, 614 (2008).
- [23] S.P. Ray, V.S. Stubican. *Mater. Res. Bull.* **12**, 549 (1977).